

PATENT  
8017-1095

**IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of: Yasuaki TSUCHIYA et al.

Appl. No.:	<b>NEW NON-PROVISIONAL</b>	Conf.:
Filed:	July 15, 2003	Group:
Title:	MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE	Examiner:

**CLAIM TO PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

July 15, 2003

Sir:

Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the priority filing date of the following application(s) for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-225735	August 2, 2002

Certified copy(ies) of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

*Benoit Castel*

\_\_\_\_\_  
Benoit Castel, Reg. No. 35,041

BC/ma

745 South 23<sup>rd</sup> Street  
Arlington, VA 22202  
Telephone (703) 521-2297

Attachment(s): 1 Certified Copy(ies)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 2日

出願番号

Application Number:

特願2002-225735

[ ST.10/C ]:

[JP2002-225735]

出願人

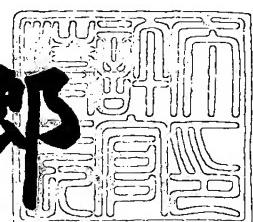
Applicant(s):

NECエレクトロニクス株式会社

2003年 5月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038506

【書類名】 特許願  
【整理番号】 74112705  
【提出日】 平成14年 8月 2日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/00  
C09K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内  
【氏名】 土屋 泰章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内  
【氏名】 井上 智子

【特許出願人】

【識別番号】 000004237  
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 輝之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を含む前記絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、この基板表面を、シリカ研磨材、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物および水を含有する研磨スラリーであって、前記トリアゾール系化合物に対する前記アミノ酸の含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））が5～8である研磨スラリーを用いて化学的機械的研磨法により研磨する工程とを含む、銅系金属配線を形成する工程を有する半導体装置の製造方法。

【請求項2】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を含む前記絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、この基板表面を化学的機械的研磨法により研磨して銅系金属配線を形成する工程を有する半導体装置の製造方法において

前記研磨工程は、シリカ研磨材、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物および水を含有する研磨スラリーであって、前記トリアゾール系化合物に対する前記アミノ酸の含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））が5～8である研磨スラリーを用いて、前記バリア金属膜の少なくとも一部が露出するまで研磨する第1研磨工程と、前記凹部以外の絶縁膜表面が露出するまで研磨する第2研磨工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記バリア金属膜がタンタル系金属膜である請求項2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記アミノ酸がグリシンである請求項1、2又は3記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記トリアゾール系化合物が1, 2, 4-トリアゾール又はその誘導体である請求項1～4のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記トリアゾール系化合物の含有量が0.05質量%以上0

. 5質量%以下である請求項1～5のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記研磨スラリーのpHが5～7の範囲にある請求項1～6のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 前記シリカ研磨材がコロイダルシリカである請求項1～7のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、埋め込み型の銅系金属配線の形成工程を有する半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

銅は、電気抵抗率が低く、またエレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションに対する耐性が高いため、微細化・高密度化が加速するULSI等の半導体集積回路の形成において、高性能で高信頼性の配線を形成できる電気的接続材料として有用である。

【0003】

銅配線の形成は、銅がドライエッティング法による加工が困難であるため、いわゆるダマシン法により行われ、例えば以下のようにして配線形成が行われている。

【0004】

まず、シリコン基板上に形成された絶縁膜に溝や接続孔等の凹部を形成する。次いで、この凹部内を含む表面にバリア金属膜を形成した後、この凹部を埋め込むようにメッキ法により銅膜を形成する。次に、化学的機械的研磨（以下「CMP」という）法により、凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨して表面を平坦化する。その結果、凹部にバリア金属膜を介して銅が埋め込まれた埋込銅配線やビアプラグ、コンタクト等の電気的接続部が形成される。

【0005】

このような銅配線の形成におけるCMPスラリーとしては、酸化剤と研磨材を主成分とし、アミノ酸やカルボン酸等の有機酸を含有するものが一般的に用いられている。

## 【0006】

例えば、特開平7-233485号公報には、アミノ酢酸（グリシン）およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも一種の有機酸と、酸化剤（過酸化水素）、研磨砥粒、水を含有する銅系金属用研磨液が記載されている。また、このような研磨液は、銅又は銅合金の浸漬時において前記酸化剤の酸化作用により前記銅または銅合金の表面にエッティングバリアとして機能する酸化層を形成し、銅または銅合金の研磨時において前記酸化層を機械的に除去して露出した銅または銅合金を前記有機酸でエッティングする、と記載されている。

## 【0007】

また、特開平8-83780号公報には、アミノ酢酸（グリシン）および／又はアミド硫酸、酸化剤（過酸化水素）、水、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、及び研磨粒子を含有する研磨剤、並びにこの研磨剤を用いてCMPを行って凹部内に銅または銅合金膜を形成する研磨方法が記載されている。この研磨剤を用いてCMPを行うことにより、目的とする膜上に保護層を形成して等方的な化学的研磨を抑制し、この保護層を被研磨膜の凸部表面において機械的研磨により除去して、ディッシングや傷の抑制された信頼性の高い導体膜を形成できることが記載されている。

## 【0008】

また、特開平11-238709号公報には、クエン酸塩、酸化剤（過酸化水素）、研磨材、及び1, 2, 4-トリアゾール又はベンゾトリアゾールを含有する銅研磨用のCMPスラリーが記載されている。このCMPスラリーによれば、銅の除去速度が改善され、また上記トリアゾールやベンゾトリアゾールの添加により銅層の平坦性を改善できることが記載されている。

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

近年、半導体集積回路はますます微細化・高密度化され、配線の微細化に伴う

配線抵抗の増大やロジック回路の複雑化に対処するため、配線長を短縮した多層配線化が進んでいる。このような多層配線化により積層数が増加するに伴い、基板表面の凹凸が増え、その段差が大きくなっている。多層化による段差増大は、上層におけるCMP時の凹部メタル残りによる配線短絡や電流リーク、また、リソグラフィー工程でのフォーカスのずれなどの問題の原因となる。したがってスラリーに求められる性能としてはディッシングを生じない（平坦性が高い）ことが必要である。また、多層配線の上層配線部は、電源用配線、信号用配線、あるいはクロック用配線に用いられており、これらの配線抵抗を低くして電位変化を抑制し、諸特性を改善するためには、配線溝を深くして厚い配線を形成する必要がある。このように厚い銅膜を形成して銅配線を形成する場合、一度のCMP工程で除去すべき銅の研磨量が増大し、研磨工程に長時間を要するため、スループットが低下するという問題が発生する。そのため、高い研磨速度で銅を研磨することが要求されている。

#### 【0010】

一般に、高い研磨速度で銅を研磨するためには、研磨スラリーに含有される酸化剤、酸などの銅のエッチング成分量を増加して化学的作用を大きくすることが行われる。しかし、研磨スラリーの化学的作用を大きくしすぎると、形成した銅の埋込部までエッチングされて窪み（ディッシング）が発生し、配線やビアプラグ等の電気的接続部の信頼性が低下する。

#### 【0011】

また、このような銅配線等のディッシングを抑制するために、ベンゾトリニアゾール又は1, 2, 4-トリアゾール等のディッシング抑制剤の含有量を増やしすぎると、銅の研磨速度（除去速度）が大きく低下する。あるいは、研磨に際して振動が発生したり、バリア金属膜が露出した状態においてそのバリア金属膜部分を基点として配線端ダメージを生じる等の問題が発生しやすくなる。

#### 【0012】

このように、ディッシングの発生を十分に抑制しながら、高い研磨速度で銅を研磨することは困難であった。

#### 【0013】

そこで本発明の目的は、ディッシングの発生を十分に抑制しながら、銅系金属膜を高い研磨速度で研磨でき、高いスループットで埋め込み型の銅系金属配線を形成可能な、半導体装置の製造方法を提供することにある。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく、研磨スラリーの成分として特に有機酸とトリアゾール系化合物に着目し、銳意検討を行った結果、有機酸としてアミノ酸を使用した際に、そのアミノ酸とトリアゾール系化合物との含有量比が特定の範囲にあると研磨速度が著しく高くなることを見出した。このような現象は、有機酸として広く使用されているカルボン酸を使用した場合には認められなかつた。また本発明者らは、有機酸としてアミノ酸を使用した場合は、カルボン酸を使用した場合に比べてエッチング速度が低くなることをさらに見出し、本発明を完成するに至つた。

## 【0015】

すなわち本発明は、基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を含む前記絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、この基板表面を、シリカ研磨材、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物および水を含有する研磨スラリーであつて、前記トリアゾール系化合物に対する前記アミノ酸の含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））が5～8である研磨スラリーを用いて化学的機械的研磨法により研磨する工程とを含む、銅系金属配線を形成する工程を有する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0016】

また本発明は、基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を含む前記絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、この基板表面を化学的機械的研磨法により研磨して銅系金属配線を形成する工程を有する半導体装置の製造方法において、

前記研磨工程は、シリカ研磨材、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物および水を含有する研磨スラリーであつて、前記トリアゾール系化合物に対する前

記アミノ酸の含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））が5～8である研磨スラリーを用いて、前記バリア金属膜の少なくとも一部が露出するまで研磨する第1研磨工程と、前記凹部以外の絶縁膜表面が露出するまで研磨する第2研磨工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法に関する。

## 【0017】

なお、本発明において、絶縁膜に形成された「凹部」とは、埋め込み配線を形成するための溝や、コンタクトホールやスルーホール等の接続孔を含むものである。また、「基板上に形成された絶縁膜」は、基板上に直接形成された絶縁膜のみならず、下層配線層等の他の層を介して形成された層間絶縁膜を含む。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

## 【0019】

本発明の半導体装置の製造方法は、いわゆるダマシン構造を有する埋め込み型の銅系配線の形成工程において、特定の研磨スラリー、すなわち、シリカ研磨材、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物および水を含有する研磨スラリーであって、前記トリアゾール系化合物に対する前記アミノ酸の含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））が5～8である研磨スラリーを用いて銅系金属膜を化学的機械的研磨方法により研磨する工程を実施するものである。本発明によれば、研磨工程においてディッシングを抑制しながら、銅系金属膜の研磨速度を大幅に向上することができ、結果、信頼性に優れた半導体装置を高スループットで作製することができる。

## 【0020】

本発明の半導体装置の製造方法のさらに好ましい実施の形態は、その配線形成工程において、主に銅系金属膜を研磨・除去する第1研磨工程と、主にバリア金属膜を研磨・除去する第2研磨工程とを含む研磨工程を実施するものである。

## 【0021】

バリア金属膜は、銅系金属膜の絶縁膜中への拡散防止等のために下地膜として形成されるが、一般にその研磨速度は銅系金属膜の研磨速度とは異なるものとな

る。例えば、現在最も好適なバリア金属膜として用いられているタンタル系金属膜は、化学的に非常に安定であるため、銅系金属膜に対して研磨速度が小さくなりやすい。すなわち、銅系金属膜の研磨には好適な研磨スラリーであっても、バリア金属の研磨の際には銅系金属膜とバリア金属膜との研磨速度差が大きいため、ディッシング等の問題が生じやすい。

## 【0022】

そこで、本実施形態における研磨工程では、主に銅系金属膜を研磨・除去する第1研磨工程と、主にバリア金属膜を研磨・除去する第2研磨工程とに分け、それぞれの研磨工程に最適な研磨スラリーを用いて研磨を行う。そして本実施形態では、特に第1研磨工程に用いる研磨スラリーとして、銅系金属膜に対するエッティング力が抑えられ、且つ銅系金属膜の研磨速度が高い上記特定の研磨スラリー（以下適宜「第1研磨スラリー」という）を用いることによって、ディッシングを抑制しながら、高スループットで埋め込み型の銅系金属配線を形成することを可能にした。

## 【0023】

第1研磨スラリーは、シリカ研磨材（研磨粒子）、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物を含有する。

## 【0024】

第1研磨スラリーにおける研磨材としては、研磨面にスクラッチが生じにくく、分散安定性に優れる点から、コロイダルシリカやヒュームドシリカ等のシリカ研磨材を用いることが好ましい。なかでも、コロイダルシリカは、粒子が球状で粒度が均一であるため特にスクラッチが生じにくく、また高純度であり、粒径のグレードも多種類あるため好ましい。

## 【0025】

シリカ研磨材の平均粒子径は、研磨速度、分散安定性、研磨面の表面粗さ等の点から、光散乱回折法による測定値で、5 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましく、20 nm以上がさらに好ましく、一方、100 nm以下が好ましく、50 nm以下がより好ましく、30 nm以下がさらに好ましい。

## 【0026】

シリカ研磨材の第1研磨スラリー中の含有量は、研磨スラリー全体に対して0.1～50質量%の範囲内で、研磨効率や研磨精度等を考慮して適宜設定される。特に、研磨速度、分散安定性、研磨面の表面粗さ等の点から、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上が好ましく、一方、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

## 【0027】

第1研磨スラリーにおける酸化剤は、研磨効率や研磨精度等を考慮して、水溶性の酸化剤から適宜選択して用いることができる。例えば、金属イオンのコンタミネーションを起こさないものとして、 $H_2O_2$ 、 $Na_2O_2$ 、 $Ba_2O_2$ 、 $(C_6H_5C)_2O_2$ などの過酸化物、次亜塩素酸( $HC1O$ )、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸、ニトロベンゼン、有機過酸化物を挙げることができる。なかでも、金属成分を含有せず、有害な副生成物を発生しない過酸化水素( $H_2O_2$ )が好ましい。

## 【0028】

第1研磨スラリーにおける酸化剤の含有量は、研磨スラリー全体に対して0.01～10質量%の範囲内で、研磨効率や研磨精度等を考慮して適宜設定される。より十分な研磨速度を得る点から0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、一方、ディッシングの抑制や研磨速度の制御の点から5質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。酸化剤の含有量が少なすぎると、研磨スラリーの化学的作用が低くなり、十分な研磨速度が得られなかったり、研磨面にダメージが発生しやすくなったりする。逆に酸化剤の含有量が多すぎると、ディッシングが生じやすくなったり、銅系金属膜表面に酸化銅( $CuO$ )が過剰に形成され、その結果、研磨速度が低下したり、トリアゾール系化合物の吸着が阻害され研磨面が粗くなる等の不具合が生じる場合がある。

## 【0029】

酸化剤として過酸化水素を用いる場合、例えば30wt%濃度の過酸化水素水を1～5質量%( $H_2O_2$ 濃度:0.3～1.5wt%)添加することで、良好な研磨スラリーを得ることができる。なお、過酸化水素のように比較的経時に劣化しやすい酸化剤を用いる場合は、安定剤等の入った所定の濃度の酸化剤含有溶液と、

この酸化剤含有溶液を混合することにより所望の研磨スラリーとなるような組成物とを別個に調製しておき、使用直前に両者を混合してもよい。

## 【0030】

第1研磨スラリーはアミノ酸を必須成分として含有する。このアミノ酸を、後述するようにトリアゾール系化合物と特定の比率で含有することにより、ディッシングを抑制し、且つ高い研磨速度で銅系金属膜を研磨することが可能となる。

## 【0031】

第1研磨スラリーにおけるアミノ酸は、単体で添加される場合もあれば、塩および水和物の状態で添加される場合もある。例えば、アルギニン、アルギニン塩酸塩、アルギニンピクレート、アルギニンフラビアナート、リシン、リシン塩酸塩、リシン二塩酸塩、リシンピクレート、ヒスチジン、ヒスチジン塩酸塩、ヒスチジン二塩酸塩、グルタミン酸、グルタミン酸ナトリウム一水和物、グルタミン、グルタチオン、グリシルグリシン、アラニン、 $\beta$ -アラニン、 $\gamma$ -アミノ酪酸、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、アスパラギン酸、アスパラギン酸一水和物、アスパラギン酸カリウム、アスパラギン酸カルシウム三水塩、トリプトファン、スレオニン、グリシン、システイン、システイン塩酸塩一水和物、オキシプロリン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、オルチニン塩酸塩、フェニルアラニン、フェニルグリシン、プロリン、セリン、チロシン、バリンが挙げられる。これらのアミノ酸は、異なる二種以上を併用してもよい。これらのアミノ酸の中でも、研磨速度およびディッシングの抑制効果の点から、グリシンが好ましい。また、グリシンは溶解性が高いため研磨スラリーの製造の点からも好ましく、さらに安価であるため、研磨スラリーを低コストで提供できる。

## 【0032】

第1研磨スラリーにおけるアミノ酸の含有量は、後述のトリアゾール系化合物に対する含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））として5～8の範囲内にあることが必要である。この含有量比は、5～7.5が好ましく、5～7がより好ましく、6～7がさらに好ましい。この含有量比が小さすぎると研磨速度が低くなり、逆にこの含有量比が大きすぎても、研磨速度が低くなる。さらにこの場合（含有量比が大きすぎる場合）、すなわちアミノ酸が多すぎたり、

トリアゾール系化合物が少なすぎたりする場合は、ディッシングが生じやすくなる。

## 【0033】

第1研磨スラリーは、所望の特性が阻害されない範囲内で上記アミノ酸以外の有機酸を含有していてもよい。有機酸の添加により、酸化剤による銅の溶解性を補助し、安定した研磨を行うことができる。このような有機酸としては、種々のカルボン酸が挙げられ、例えば、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリル酸、乳酸、コハク酸、ニコチン酸、及びこれらの塩などが挙げられる。

## 【0034】

第1研磨スラリーは、さらにトリアゾール系化合物を含有する。このトリアゾール系化合物により銅系金属膜表面に保護膜が形成され、研磨時以外はエッティング作用（化学的作用）を抑制し、ディシングが抑制される。また、上記のとおり、アミノ酸と特定の比率で含有されることにより、研磨速度を向上させることができる。

## 【0035】

第1研磨スラリーにおけるトリアゾール系化合物の含有量は、0.05質量%以上が好ましく、0.06質量%以上がより好ましく、0.07質量%以上がさらに好ましく、一方、0.5質量%以下が好ましく、0.4質量%以下がより好ましく、0.3質量%以下がさらに好ましい。トリアゾール系化合物の含有量が少なすぎると、エッティング速度が高くなり、ディッシング量が増大する。逆に、トリアゾール系化合物が多すぎると、ディッシングの抑制効果は得られるものの、研磨速度は低下する。

## 【0036】

第1研磨スラリーにおけるトリアゾール系化合物とは、トリアゾール又はその誘導体を意味する。トリアゾール系化合物としては、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、これらの誘導体（複素5員環の炭素原子に結合した置換基をもつ置換体）が挙げられる。トリアゾールの複素5員環の炭素原子に結合する置換基としては、ヒドロキシル基、メトキシ基やエトキシ基等のアルコ

キシ基、アミノ基、ニトロ基、メチル基やエチル基、ブチル基等のアルキル基、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基が挙げられ、複素5員環の二つの炭素の一方にのみに置換基を有してもよいし、二つの炭素に同じ又は異なる置換基を有してもよい。これらの中でも、水への溶解性や、価格等の入手コストの点から1, 2, 4-トリアゾールが好ましい。

## 【0037】

第1研磨スラリーのpHは、研磨速度やディッシング防止、研磨面の腐食および表面粗さ、スラリーの粘度および分散安定性等の点から、pH3～8の範囲内に設定されることが好ましい。特に研磨速度およびディッシング防止の点からpH5～7がより好ましく、さらに研磨材の分散安定性を考慮するとpH6～7がより好ましく、pH6.5～7が特に好ましい。なお、pHが低すぎるとエッチング力が強くなりディッシングが生じやすくなり、逆にpHが高すぎると酸化剤の効果が低下し、また安全性の点からスラリーの取り扱い性も低下する。加えて、pHが高すぎるとエッチング力が強くなりディッシング量が大きくなりやすくなる。

## 【0038】

第1研磨スラリーのpH調整は、公知の方法で行うことができ、使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、アンモニア、アミン等を挙げることができる。なかでも、金属成分を含まないアンモニアやアミン等が好ましい。

## 【0039】

第1研磨スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨スラリーに使用されている分散剤や緩衝剤、粘度調整剤などの種々の添加剤を含有させててもよい。

## 【0040】

第1研磨スラリーの製造方法は、一般的な遊離砥粒の水系研磨スラリーの製造方法が適用できる。すなわち、水系溶媒に研磨材を適量混合し、必要に応じて分散剤を適量混合し、分散処理を行う。この分散工程では、必要により、例えば超

音波分散機、ビーズミル分散機、ニーダー分散機、ボールミル分散機などを用いることができる。

## 【0041】

以上、第1研磨工程に好適な第1研磨スラリーについて説明したが、第2研磨工程に好適な研磨スラリー（以下適宜「第2研磨スラリー」という）としては、ディッシングを生じさせず、バリア金属膜を効率良く研磨できものであれば特に制限されないが、バリア金属膜に対する銅系金属膜の研磨速度比（銅系金属／バリア金属）が0.5～3、好ましくは0.7～2.5の範囲に設定可能な研磨スラリーを用いることができる。また、バリア金属膜に対する絶縁膜の研磨速度比（絶縁膜／バリア金属膜）を0.01～0.5に制御できるものが好ましい。

## 【0042】

このような第2研磨スラリーとしては、例えば、本発明者らが先に開示した特開2001-189296号公報に記載の研磨スラリーを用いることができる。

## 【0043】

例えば、シリカ研磨材と、1分子中に2以上のカルボン酸基を有する多価カルボン酸と、水を含む研磨スラリーを用いることができる。バリア金属膜上に残留した銅系金属膜の研磨を促進するために、過酸化水素等の酸化剤を含有させてもよい。

## 【0044】

シリカ研磨材としては、例えばヒュームドシリカやコロイダルシリカを用いることができる。シリカ研磨材を用いることにより、研磨面にスクラッチが生じにくく、高い分散安定性を有する研磨スラリーを得ることができる。シリカ研磨材の平均粒子径は5～500nm、研磨スラリー中の含有量はスラリー全量に対して0.1～50質量%の範囲内で研磨効率や研磨精度等を考慮して適宜設定することができる。

## 【0045】

多価カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、マレイン酸、又はこれらの塩、あるいはこれらの2種以上を用いることができる。研磨スラリー中の多価カルボン酸の含有量は、タンタル系金属

膜の研磨速度およびスラリーのチクソトロピック性等の点から、0.01～1質量%の範囲に設定することができる。

## 【0046】

この研磨スラリーのpHは、研磨速度や分散安定性、スラリー粘度等の点からpH4～9の範囲で適宜設定することができる。

## 【0047】

第2研磨スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨スラリーに使用されている分散剤や緩衝剤、粘度調整剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。また、第1の研磨スラリーの場合と同様な目的で、カルボン酸やアミノ酸等の有機酸を含有させることもできる。

## 【0048】

この研磨スラリーは、スラリー中にシリカ研磨材と多価カルボン酸を含むことによって、研磨面のスクラッチを抑えながら、タンタル系金属膜の研磨速度を大幅に向上させることができる。すなわち、タンタル系金属膜と銅系金属膜との研磨速度差を小さくでき、所望の研磨速度比に制御できるため、ディッシングが抑えられた良好な埋め込み配線を形成することができる。

## 【0049】

以上に説明した第1及び第2研磨スラリーを用いたCMPは、例えば次のようにして行うことができる。絶縁膜が形成され、その絶縁膜に所定のパターン形状を持つ凹部が形成され、その上に銅系金属膜が成膜された基板を用意する。この基板をスピンドル等のウェハキャリアに設置する。この基板の銅系金属膜表面を、回転プレート等の定盤上に貼り付けられた研磨パッドに所定の圧力をかけて接触させ、基板と研磨パッドの間に研磨スラリーを供給しながら、ウェハと研磨パッドを相対的に動かして（例えば両方を回転させて）研磨する。研磨スラリーの供給は、別途に設けた供給管から研磨パッド上へ供給してもよいし、定盤側から研磨パッド表面へ供給してもよい。必要により、パッドコンディショナーを研磨パッドの表面に接触させて研磨パッド表面のコンディショニングを行ってもよい。

## 【0050】

第1研磨工程は、銅系金属膜をバリア金属膜の少なくとも一部が露出するまで研磨・除去する。凹部以外のバリア金属膜が完全に露出するまで研磨を行ってもよいが、凹部以外のバリア金属上に残った銅系金属膜は第2研磨工程においてバリア金属膜とともに除去することができる。

## 【0051】

第2研磨工程は、凹部以外の絶縁膜表面が露出するまで、主にバリア金属膜を研磨・除去する。ここで、「露出する」とは、凹部以外の絶縁膜表面が「ほぼ完全または完全に露出する」ことを意味する。すなわち、凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨を行ってもよいが、配線間の電気的短絡等による素子特性の劣化が生じない範囲内で、第2研磨後に若干のバリア金属が絶縁膜上に残っていてもよい。

## 【0052】

各研磨工程における研磨の終了は、例えば次のようにして行うことができる。

## 【0053】

(1) 金属膜の研磨速度を予め測定しておき、所定の厚さの金属膜を除去するに必要な時間を算出し、研磨開始後、算出された時間が経過した時点から所定の時間が経過後に研磨を終了する。

## 【0054】

(2) 研磨速度を測定しながらCMPを行い、研磨速度が急激に低下し始めた時点から所定の時間が経過後に研磨を終了する。

## 【0055】

(3) 回転プレートの回転軸などに回転トルク計を設置しておき、回転軸に掛る回転トルクの変化を測定しながらCMPを行う。そして、金属膜が除去されバリア金属膜が露出したことに伴う回転トルクの変化を検出した時点から所定の時間が経過後に研磨を終了する。

## 【0056】

(4) 研磨表面に光を照射し、反射光を測定しながらCMPを行う。すなわち、配線用金属膜からバリア金属膜、絶縁膜へ研磨が進行すると、研磨表面に存在する材料が変化するため、反射光強度が変化する。この反射光強度が変化し始め

た時点から所定の時間が経過後に研磨を終了する。

#### 【0057】

(5) 第1研磨工程において、求めめた、研磨時間と残った配線用金属膜の面積率との関係を基にして、バリア金属膜が露出し始めた時点から所定時間経過後に研磨を終了する。

#### 【0058】

また、これらの方針を適宜組み合わせて研磨の終点を決定してもよい。

#### 【0059】

以上に説明した研磨工程は、基板上に設けられた絶縁膜に溝や接続孔等の凹部が形成され、この凹部を埋め込むようにバリア金属膜を介して全面に形成された銅系金属膜を研磨して、埋め込み配線やビアプラグ、コンタクト等の電気的接続部を形成する場合に最も効果的である。絶縁膜としては、シリコン酸化膜、BPSG膜、SOG膜、SiOF膜、HSQ膜、SiOC膜、MSQ膜、ポリイミド膜、パリレン膜（ポリパラキシリレン膜）、テフロン膜、アモルファスカーボン膜が挙げられる。銅系金属膜、すなわち銅膜または銅を主成分とする銅合金膜に対して好適なバリア金属膜としては、タンタル（Ta）やタンタル窒化物、タンタル窒化シリコン等のタンタル系金属膜を挙げることができる。

#### 【0060】

上述の研磨工程は、従来の種々の半導体装置の製造プロセスにおける埋め込み配線の形成工程に適用でき、例えば、多層配線構造の上層配線層の形成工程や、デュアルダマシン配線の形成工程にも適用できる。

#### 【0061】

##### 【実施例】

以下、主に、第1研磨スラリーを用いた研磨工程についてさらに詳細に説明する。

#### 【0062】

##### 【CMP条件】

CMPは、スピードファム社製の研磨機SH-24を使用して行った。研磨機の定盤には、直径61cmの研磨パッド（ロデール・ニッタ社製 IC 1400

) をはり付けて使用した。研磨条件は、研磨パッドの接触圧力：27.6 kPa、研磨パッドの研磨面積 $1820\text{ cm}^2$ 、定盤回転数：55 rpm、キャリア回転数：55 rpm、スラリー研磨液供給量：100 ml／分とした。

#### 【0063】

被研磨基板としては、Si基板上にスパッタリング法により銅膜を堆積したもの用いた。

#### 【0064】

##### 〔研磨速度の測定〕

研磨速度は、以下のように研磨前後の表面抵抗率から算出した。ウェハ上に一定間隔に並んだ4本の針状電極を直線上に置き、外側の2探針間に一定電流を流し、内側の2探針間に生じる電位差を測定して抵抗( $R'$ )を求め、さらに補正係数RCF(Resistivity Correction Factor)を乗じて表面抵抗率( $\rho s'$ )を求める。また厚みがT(nm)と既知であるウェハ膜の表面抵抗率( $\rho s$ )を求める。ここで表面抵抗率は、厚みに反比例するため、表面抵抗率が $\rho s'$ の時の厚みをdとすると、

$$d(\text{nm}) = (\rho s \times T) / \rho s'$$

が成り立ち、これより厚みdを算出することができ、研磨前後の膜厚変化量を研磨時間で割ることにより研磨速度を算出した。表面抵抗率の測定には、表面抵抗測定機(三菱化学社製、四探針抵抗測定器、Loresta-GP)を用いた。

#### 【0065】

##### 〔エッチング速度の測定〕

Cu膜を堆積したSi基板を $1.2 \times 1.2\text{ cm}^2$ のサイズに劈開し、これを50mlの研磨スラリー中に25℃で30分間浸漬した。浸漬前と浸漬後のCu膜の表面抵抗率( $\rho s'$ )を、表面抵抗測定機(三菱化学社製、四探針抵抗測定器、Loresta-GP)で測定した。前記の関係式「 $d(\text{nm}) = (\rho s \times T) / \rho s'$ 」を用いて浸漬後の膜厚を求め、浸漬前後の膜厚の変化量を浸漬時間で除してエッチング速度を算出した。

#### 【0066】

##### 〔分散安定性の評価〕

自記分光光度計（日立製作所製U-4000型）を用いて、スラリー調製後から3000時間後のスラリーの透過率を測定した。

#### 【0067】

##### 〔研磨スラリーの調製および評価結果〕

コロイダルシリカ（多摩化学社製T S O Lシリーズ、一次粒子径：約30nm）5質量%、30wt%過酸化水素水2質量%（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量：0.6質量%）、1, 2, 4-トリアゾール、グリシン、及び水を含有するスラリーを調製した。各スラリーの1, 2, 4-トリアゾール、グリシンの含有量は表1に示す。また、各スラリーのpHは、アンモニア水を用いて6.5～7の範囲内に調整した。

#### 【0068】

各スラリーによる研磨速度およびエッティング速度の測定結果を表1及び図1に示す。この結果から、1, 2, 4-トリアゾールに対するグリシンの含有量比（グリシン含有量比）が特定の範囲内において高い研磨速度が得られることがわかる。また、グリシン含有量比が高くなると、エッティング速度が増大することがわかる。これらの結果から、十分にエッティングが抑えられ、すなわちディッシングが抑えられ、かつ高い研磨速度を得るためにには、グリシン含有量比が5～8、さらには6～7の範囲内にあることが好ましいことがわかる。

#### 【0069】

【表1】

表1

スラリー No.	1,2,4-トリアゾール含有量 (wt%)	グリシン 含有量比	研磨速度 (nm/min)	エッティング 速度 (nm/min)
1	0.075	3	110	0.9
2	0.075	5	249	0.8
3	0.075	7	395	0.8
4	0.075	10	230	2.2
5	0.1	3	120	0.5
6	0.1	5	310	0.6
7	0.1	7	455	0.6
8	0.1	10	280	1.7
9	0.3	3	110	0.5
10	0.3	6	360	0.4
11	0.3	7	370	0.8
12	0.3	10	320	1.8

 $H_2O_2$ 含有量 (wt%) : 0.6 wt%

【0070】

表2には、グリシン含有量比が7の場合において、過酸化水素の含有量を変えたときの研磨速度の測定結果を示す。この結果から、過酸化水素の含有量を必要以上に増やしても、高い研磨速度は得られず、それどころか研磨速度の低下を招くことがわかる。

【0071】

【表2】

表2

スラリー No.	$H_2O_2$ 含有量 (wt%)	1,2,4-トリアゾール含有量 (wt%)	グリシン 含有量比	研磨速度 (nm/min)
7	0.6	0.1	7	455
13	0.9	0.1	7	690
14	1.5	0.1	7	450
15	3.0	0.1	7	380

【0072】

図2には、グリシン含有量比が6のスラリーにおいて、pHを変えたときの研

磨速度の測定結果を示す。この結果から、pH 5～7において高い研磨速度が得られることがわかる。

## 【0073】

図3には、グリシン含有量比が6のスラリーにおいて、pHを変えたときの研磨スラリーの透過率の測定結果を示す。この結果から、pH 6以上、さらには6.5以上であれば優れた分散安定性を示すことがわかる。

## 【0074】

表3には、比較例として、表1に示すスラリーにおける1, 2, 4-トリアゾールに代えてベンゾトリアゾールを含有した研磨スラリーの研磨速度およびエッティング速度の測定結果を示す。この結果から、ベンゾトリアゾールを含有する研磨スラリーでは高い研磨速度は得られないことがわかる。ベンゾトリアゾールは強く吸着され強固な被膜を形成するため、高い研磨速度が得られないと考えられる。

## 【0075】

## 【表3】

表3

スラリー No.	ベンゾトリア ゾール含有量 (wt%)	グリシン 含有量比	研磨速度 (nm/min)	エッティング 速度 (nm/min)
16	0.005	3	42	0.9
17	0.005	5	119	0.8
18	0.005	7	122	0.9
19	0.005	10	98	2.5
20	0.01	3	82	0.5
21	0.01	5	178	0.5
22	0.01	7	152	0.6
23	0.01	10	130	1.2
24	0.02	3	57	0.7
25	0.02	5	140	0.8
26	0.02	7	152	0.7
27	0.02	10	85	1.8

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有量 (wt%) : 0.6 wt%

## 【0076】

表4には、比較例として、表1に示すスラリーにおけるグリシンに代えて酒石

酸またはクエン酸を含有した研磨スラリーの研磨速度およびエッティング速度の測定結果を示す。この結果から、アミノ酸に代えてカルボン酸を含有する研磨スラリーでは、エッティング速度を抑えながら、かつ高い研磨速度は得られないことがわかる。

## 【0077】

【表4】

表4

スラリー No.	カルボン酸	カルボン酸 含有量比	研磨速度 (nm/min)	エッティング 速度 (nm/min)
28	酒石酸	5	110	1.0
29	酒石酸	7	145	1.8
30	酒石酸	10	180	2.8
31	クエン酸	4	240	10.0
32	クエン酸	7	250	17.0
33	クエン酸	10	320	23.0

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有量 (wt%) : 0.6 wt%、1,2,4-トリアゾール含有量 : 0.1 wt%

## 【0078】

## 【発明の効果】

以上の説明から明らかなように本発明によれば、ディッシングの発生を十分に抑制しながら、銅系金属膜を高い研磨速度で研磨でき、結果、信頼性に優れた半導体装置を高スループットで作製することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

研磨スラリー中の1, 2, 4-トリアゾールに対するグリシンの含有量比と研磨速度およびエッティング速度との関係を示すグラフである。

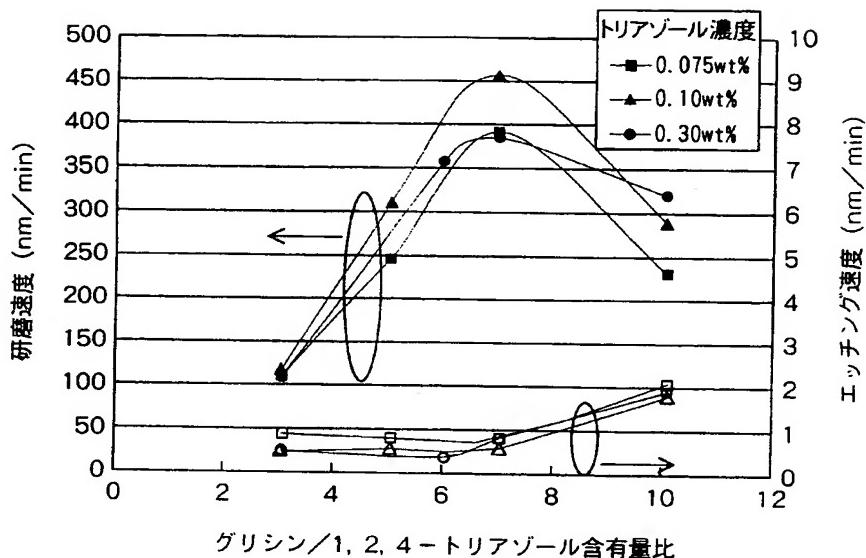
## 【図2】

研磨スラリーのpHと研磨速度の関係を示すグラフである。

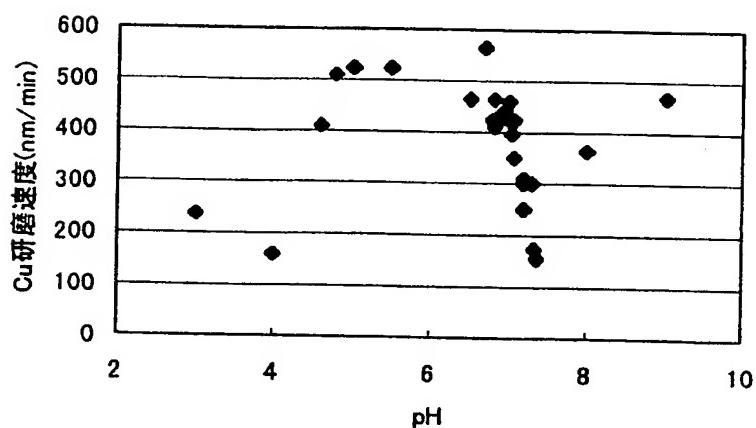
## 【図3】

研磨スラリーのpHと透過率の関係を示すグラフである。

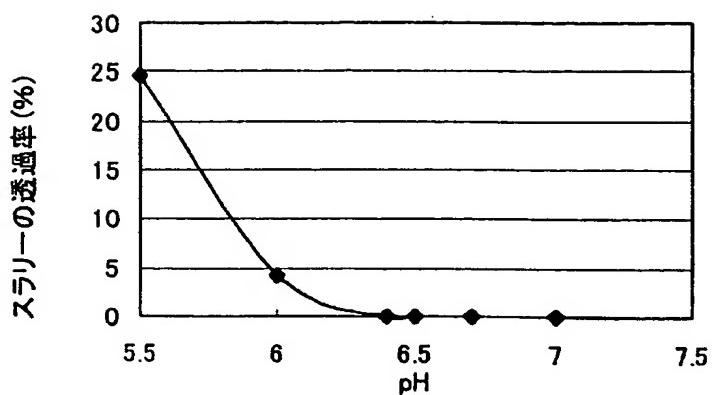
【書類名】 図面  
 【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ディッシングの発生を十分に抑制しながら、銅系金属膜を高い研磨速度で研磨し、高いスループットで埋め込み型の銅系金属配線を形成する。

【解決手段】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該凹部を含む前記絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に銅系金属膜を形成する工程と、この基板表面を化学的機械的研磨法により研磨して銅系金属配線を形成する工程を有する半導体装置の製造方法において、シリカ研磨材、酸化剤、アミノ酸、トリアゾール系化合物および水を含有する研磨スラリーであって、前記トリアゾール系化合物に対する前記アミノ酸の含有量比（アミノ酸／トリアゾール系化合物（質量比））が5～8である研磨スラリーを用いて前記バリア金属膜の少なくとも一部が露出するまで研磨する第1研磨工程と、前記凹部以外の絶縁膜表面が露出するまで研磨する第2研磨工程とからなる研磨工程を実施する。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【整理番号】 74112705

【提出日】 平成15年 1月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-225735

【承継人】

【識別番号】 302062931

【氏名又は名称】 N E C エレクトロニクス株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 輝之

【電話番号】 03-3585-1882

【提出物件の目録】

【物件名】 承継人であることを証明する登記簿謄本 1

【援用の表示】 平成15年1月10日提出の特願2002-31848  
8の出願人名義変更届に添付のものを援用する。

【物件名】 承継人であることを証明する承継証明書 1

【援用の表示】 平成15年1月20日提出の特願2002-31573  
5の出願人名義変更届に添付のものを援用する。

【包括委任状番号】 0216444

【プルーフの要否】 要

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝五丁目7番1号

氏名 日本電気株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [302062931]

1. 変更年月日 2002年11月 1日

[変更理由] 新規登録

住所 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地

氏名 NECエレクトロニクス株式会社